

# Reaksiekinetika vir die chlorideringsreaksie van $ZrF_4$

**Authors:**

NJM (Marno) Grobler en  
PL Crouse

**Affiliations:**

Departement Chemiese  
Ingenieurswese, Universiteit  
van Pretoria

**Corresponding author:**

Marno Grobler  
njmgrobler@gmail.com  
Departement Chemiese  
Ingenieurswese, Universiteit  
van Pretoria, Privaatsak  
X20, Hatfield, 0028

**How to cite this article:**

NJM (Marno) Grobler en  
PL Crouse, Reaksiekinetika  
vir die chlorideringsreaksie  
van  $ZrF_4$ , *Suid-  
Afrikaanse Tydskrif vir  
Natuurwetenskap en  
Tegnologie* 37(1) (2018)

**Copyright:**

© 2018. Authors.  
Licensee: *Die Suid-  
Afrikaanse Akademie vir  
Wetenskap en Kuns*. This  
work is licensed under  
the Creative Commons  
Attribution License.

**Reaction kinetics of  $ZrF_4$  chloridation at elevated temperatures:** During the purification of zirconium metal the chloridation of  $ZrF_4$  is required. The reaction was studied thermogravimetrically with  $MgCl_2$  as the chloridation agent. A multi-step rate model to describe the reaction was fitted to the experimental data by modifying the model parameters and minimizing the error between the predicted and the experimentally obtained data.

Die chloridering van sirkoniumtetrachloried is van belang in die kernindustrie. Sirkoniumlegerings word in die vervaardiging van brandstofelemente vir kernreaktore gebruik. Sirkonium en hafnium kom natuurlik saam voor met ongeveer 1–3% hafnium. Sirkonium toon 'n baie lae neutronabsorpsie kansvlak, waar hafnium weer 'n baie hoë kansvlak toon. Kerngraad sirkonium moet minder as 'n 100 dpm hafnium bevat. Die sirkonium ondergaan 'n suiweringsstap om hafnium uit die metaal te verwyder.

Gedurende die suiweringsproses van die metaal is dit nodig om sirkoniumtetrafluoried te chlorideer na tetrachloried. Tipies word magnesiumsichloried as chlorineringsmiddel gebruik. Daar is weinig literatuur te vinde oor die kinetika van die reaksie tussen sirkoniumtetrafluoried en magnesiumchloried. Die kinetika van die reaksie tussen sirkoniumtetrafluoried en gehidrateerde magnesiumdichloried is dus termogravimetries bestudeer. Gehidrateerde magnesiumchloriedheksahidraat ontbind na magnesiumoksied en waterstofchloried in ses ontbindingstappe. Die model aanvaar 'n mengsel van anhidriese en volle gehidrateerde magnesiumchloried in plaas van 'n homogene mengsel van gedeeltelik gehidrateerde magnesiumchloried. 'n Verhittingstempo van  $1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  is gebruik om die reagens van kamertemperatuur tot by  $500\text{ }^\circ\text{C}$  te verhit onder 'n stikstofatmosfeer. 'n Oormaat van ongeveer 10% van die magnesiumchloried is gebruik. Die verhittingstempo is laag gekies om enige termiese traagheid tussen die monster en die termokoppel soveel moontlik te verminder.

'n Volledige numeriese model vir die reaksie is opgestel. Die model sluit sewe stappe in; ses daarvan behels die ontbinding van die magnesiumchloriedhidraat, en slegs een die chloridering self. Die kinetika wat gebruik is vir die ontbinding van die gehidrateerde magnesiumchloried, is bekend in die literatuur en die pre-eksponensiële faktore is effens aangepas vir 'n beter passing vir hierdie data. Die ontbindingstappe vind plaas deur middel van verskillende reaksiemeganismes in die vastestoftoestand. Die graad van hidratering van die magnesiumchloried is bepaal deur die termogram te bestudeer en te bereken hoeveel kristalwater afgedamp word tydens die eerste ontbindingstap.

Die oplossing van die modelparameters behels die numeriese integrasie van die individuele tempovergelykings en minimering van die fout tussen model- en eksperimentele onsettingswaardes. Die fout is bereken as die vierkantswortel oor die som van die kwadrate van die verskil tussen die eksperimentele en voorspelde data. Die chlorideringsreaksie vind by  $396\text{ }^\circ\text{C}$  plaas, ongeveer  $60\text{ }^\circ\text{C}$  bo die sublimasietemperatuur van  $ZrCl_4$ , en kan deur 'n eenvoudige eksponensiële funksie,  $\alpha^{1.5}$ , beskryf word, waar  $\alpha$  die omsettings graad is. Die Arrhenius-vergelyking het 'n pre-eksponensiële faktor van  $60\text{ s}^{-1}$  en 'n aktiveringsenergie van  $20\text{ kJ mol}^{-1}$ . Dit word aanvaar dat die massaverliestempo gelykstaande aan die reaksietempo is, en dat die sirkoniumtetrachloried dadelik sublimeer wanneer dit vorm. Die passing gee 'n goeie raming van die kinetika met 'n fout van 6.83%.

## Erkenning

Die outeurs erken met dank die ondersteuning van die Suid-Afrikaanse Akademie vir Wetenskap en Kuns vir hierdie projek, in die vorm van 'n studiebeurs aan NJM Grobler.

**Nota:** 'n Seleksie van referaatopsommings: Studentesimposium in die Natuurwetenskappe, 2–3 November 2017, Universiteit van Pretoria, Suid-Afrika. Reëlingskomitee: Prof Rudi Pretorius (Departement Geografie, Universiteit van Suid-Afrika); Dr Hertzog Bisset (Suid-Afrikaanse Kernenergie-korporasie – Necsa); Prof Marilé Landman (Departement Chemie, Universiteit van Pretoria).